

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 939—962

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 977

25. Oktober 1930, Nr. 43

Über die Oxydations-Reduktionspotentiale lebender Zellen und ihre Bedeutung¹⁾.

Von Prof. Dr. EUGEN AUBEL, Paris
Institut de Biologie physico-chimique, Paris.
(Eingeg. 25. Juli 1930.)

Es ist immer schwierig, den Ursprung wissenschaftlicher Probleme zu erkennen. Vielleicht müssen wir in der vorliegenden Frage auf die Beobachtungen von Helmholz im Jahre 1843 zurückgehen. Seither ist das Reduktionsvermögen lebender Zellen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es sei bloß daran erinnert, daß 1878 Pasteur bemerkte, daß in seinen Kulturen in Anaerobiose das Indigoweiß reduziert blieb, und daß 1885 Ehrlich bei der Injektion von Methylenblau, Alizarinblau oder Indophenolblau in die Blutgefäße lebender Tiere feststellte, daß gewisse Gewebe gefärbt blieben, während andere die Farbstoffe reduzierten. Diesen Arbeiten folgten zahlreiche andere: Es seien bloß Röhrmann und Spitzer, Lillie, Schulze, Unna, Menten, Drury und vor allem Thunberg erwähnt. Aber im allgemeinen ist das Studium des Reduktionsvermögens bisher vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet worden. Die Frage scheint klargestellt worden zu sein in den Veröffentlichungen von Gillepsie und von Clark, und hier muß der Ausgangspunkt der modernen Arbeiten über das Oxydations-Reduktionspotential der lebenden Zelle gesucht werden. Diesen Untersuchungen waren seit längerer Zeit die klassischen Arbeiten von Haber und ebenso von Bijlmann, Conant, La Mer, Baker usw. auf physikalisch-chemischem Gebiet und die Arbeiten Neubergs über die Dismutationen auf dem Gebiet der Gärung vorausgegangen.

Die Arbeitsmethoden.

Es stehen folgende Methoden zur Verfügung:

- a) Elektrometrische Methode,
- b) Methoden, die auch auf der Reduktion von Farbstoffen mit bestimmtem Oxydations-Reduktionspotential beruhen: Mikroinjektion, vitale Färbung,
- c) Methoden, die auf dem Studium natürlicher Farbstoffe beruhen.

Die elektrometrische Technik ist der für das pH verwendeten ähnlich, nur verwendet man statt einer geschwärzten Platinelektrode eine blanke Gold- oder Platinelektrode (manchmal Quecksilber), und man läßt reinen Stickstoff durch das Elektrodengefäß strömen. Als Bezugselektrode dient eine Kalomelektrode.

Die Methoden durch Farbstoffreduktion setzen eine genaue Kenntnis des Oxydations-Reduktionspotentials dieser Stoffe voraus. Gegenwärtig kennt man die folgenden:

Tabelle von Farbindikatoren.

	E'_o bei pH 7,0
Phenol-m-sulfonat-indo-2,6-dibromphenol	+0,273 V
Phenol-m-sulfonat-indophenol	+0,250 V
m-Bromphenol-indophenol	+0,248 V
Phenol-o-sulfonat-indo-2,6-dibromphenol	+0,235 V
o-Chlorphenol-indophenol	+0,233 V
Phenolblauchlorid	+0,227 V

¹⁾ Vortrag, am 15. Juni 1930 im Harnack-Haus zu Berlin-Dahlem gehalten.

	E'_o bei pH 7,0
Bindschedlers Grün	+0,224 V
Phenol-indo-2,6-dichlorphenol	+0,217 V
Phenol-indo-2,6-dibromphenol	+0,217 V
m-Kresol-indophenol	+0,210 V
o-Kresol-indophenol	+0,195 V
o-Kresol-indo-2,6-dichlorphenol	+0,181 V
1-Naphthol-2-sulfonat-indophenol-m-sulfosäure	+0,135 V
m-Toluylendiamin-indophenol-chlorid	+0,127 V
1-Naphthol-2-sulfonat-indophenol	+0,119 V
Toluylensblauchlorid	+0,115 V
Kresylblau	+0,033 V
Methylenblauchlorid	+0,011 V
Toluidinblau	+0,011 V
K ₄ -indigotetrasulfonat	-0,046 V
K ₃ -indigotrisulfonat	-0,081 V
K ₂ -indigodisulfonat	-0,125 V
Nilblau	-0,142 V
Kresylviolett	-0,168 V
Phenosafranin	-0,240 V
Janusgrün	-0,257 V
Neutralrot	-0,340 V
Wasserstoffelektrode	-0,421 V

Um den Wert des Oxydations-Reduktionspotentials zu bestimmen, kann man die Methode der Mikroinjektion oder die Methode der vitalen Färbung verwenden.

Die Mikroinjektion wurde von J. Needham und D. M. Needham ausgearbeitet. Sie besteht darin, daß nach Bestimmung des pH-Wertes der Zellen ein Tropfen eines bekannten Farbstoffs unter dem Mikroskop in eine Zelle eingeführt wird. Bei verschiedenen Zellen wird eine Serie von Farbstoffen versucht. Man findet dann, daß alle Farbstoffe, deren Potential größer als A ist, in ihrer oxydierten Form mit der Zelle in Gleichgewicht sind, die, deren Potential kleiner als A ist, in ihrer reduzierten Form.

Die Methode der vitalen Färbung ist im Prinzip folgende: wenn man in eine Kultur gewisse vitale Farbstoffe, die Indikatoren des Oxydations-Reduktionspotentials sind, in geeigneter Menge einführt, ist es möglich, für bestimmte Farbstoffe gleichzeitig Entfärbung des Mediums und der Zellen zu erreichen, während andere Farbstoffe unverändert bleiben.

Die auf dem Studium der natürlichen Pigmente beruhende Technik ist bisher, trotz gewisser Vorteile, wenig gebraucht worden. Sie besteht darin, daß durch Zerreiben und Auswaschen tierischer oder pflanzlicher Gewebe unter Luftabschluß ein in den Zellen teilweise reduzierbares Pigment isoliert und elektrometrisch untersucht wird. K. Cannan hat diese Methode für Mercurialis perennis angewandt, die Hermidin enthält, und Preisler für Chromodoris Zebra, die ein blau-purpur gefärbtes Pigment enthält.

Jede dieser Methoden hat ihre Vorteile und Nachteile. Die elektrometrische Technik läßt sich nur auf Zellsuspensionen anwenden und gibt keinerlei Aufschluß darüber, was im Innern oder an der Oberfläche der Zelle vor sich geht. Sie hat jedoch den Vorteil, keine

Störung im Versuchsmittel zu verursachen, und ist empfindlicher als die colorimetrischen Methoden.

Die Technik der Mikroinjektionen ist durch die Dimensionen der Mikroorganismen begrenzt, und die untersuchten Zellen müssen groß sein. Man erhält ein statistisches Potential, und man kann nicht unterscheiden, ob es in der Zelle Stellen mit verschiedenen Potentialen gibt. Außerdem kann die brutale Einführung der Farbstoffe die Physiologie der Zelle stören. Die Schnelligkeit der Entfärbung kann allerdings vielleicht letztere Kritik ausschalten.

Die Methode der vitalen Färbung hat gleichzeitig den Vor- und Nachteil, selektive Färbungen zu geben. Andererseits ist die Anzahl der Indikatoren auf Farbstoffe beschränkt, welche in die Zelle eindringen können. Man muß natürlich darauf achten, ob die gefärbten Zellen lebendig bleiben. Bei der Bierhefe haben Aubel, Aubertin und Genoëvois gezeigt, daß die Atmungsintensität und die Wachstumsgeschwindigkeit normal blieben für Zellen, die mit Neutralrot, Kresylblau und Janusgrün gefärbt waren.

Durch Kombination der verschiedenen Methoden kann es natürlich gelingen, die Nachteile auszuschalten und hinreichend übereinstimmende Ziffern zu erhalten.

Ergebnisse.

Studium der Zellsuspensionen.

Voegtlín, Johnson und Dyer haben zuerst die Clark'schen Farbstoffe auf eine Suspension von Geweben in Puffern angewandt. Sie haben gezeigt, daß für bestimmte Gewebe und einen bestimmten Farbstoff die Entfärbungszeit eine Funktion der Farbstoffkonzentration ist, und daß außerdem eine Beziehung besteht zwischen der Entfärbungszeit der Farbstoffe und ihrer Stellung in der potentiometrischen Skala.

Nach ihnen haben Cannan, Clark und Cohen mit Hilfe der elektrometrischen Methode festgestellt, daß man in Gegenwart von Sauerstoff bei pH 7 ein Potential mißt, das zwischen + 0,1 und + 0,2 V schwankt. Wenn man dann einen Stickstoffstrom durchleitet, wird der Sauerstoff verdrängt und das Potential fällt bis auf einen Wert, der zwischen - 0,150 und - 0,210 V bei pH 7,9 schwankt.

Aber diese Versuche geben keine Auskunft über das Verhalten der Zellen selbst. Es war also nötig, wie es Aubel, Mauriac und Aubertin getan haben, das Reduktionsvermögen der Zellen und des Mediums, in dem sie sich befinden, parallel zu untersuchen. Diese Autoren haben sich der Methode der vitalen Farbstoffe bedient, und sie haben zuerst beobachtet, daß eine gewisse Anzahl dieser Farbstoffe, diejenigen mit niedrigem Potential, wie Neutralrot, sich erst nach sehr langer Zeit umfärben. Dieser Farbumschlag entspricht der Autoxydation der Zellen und kann natürlich nicht als ausschlaggebend für normale Zellen angesehen werden. Anders steht es mit Methylenblau, das spätestens 40 min nach dem Versuch umschlägt. Man kann also behaupten, daß im Stickstoffstrom die Farbstoffe, deren Potential gleich dem des Blauen oder höher ist, reduziert werden, und zwar sowohl im Medium wie in der normalen Zelle. Außerdem wurde die von Cannan, Clark und Cohen angegebene Tatsache bestätigt, daß das Potential mit dem Sauerstoffgehalt des Mediums wechselt, und festgestellt, daß die Änderungen in der Flüssigkeit und in den Zellen parallel verlaufen, derart, daß man behaupten kann, daß das Potential der Zellen zwischen - 0,100 V bei Anaerobiose und + 0,2 V bei pH 7 bei Aerobiose schwankt, daß es also in gewissen Grenzen vom Sauerstoffgehalt des Mediums abhängt.

Der zwischen dem Reduktionsvermögen der Zellen und dem des Mediums beobachtete Parallelismus ist nicht erstaunlich, wenn man an die Versuche von Cannan, Clark und Cohen über gewaschene Zellen denkt. Je mehr die Zellen gewaschen werden, desto unbestimmter werden die Potentiale. Wird dann ein Metabolit hinzugefügt, z. B. bernsteinsaures Salz, werden die Potentiale negativer und stabiler. Alles verhält sich also, wie wenn die Zellen Vorräte an reduzierenden Substanzen enthielten, die allmählich in das Medium übergehen. Wenn diese Erklärung richtig ist, darf man annehmen, daß das Oxydations-Reduktionspotential der Zellen seinen Ursprung eben in diesen Metaboliten hat, deren Studium von dem Standpunkt aus, der uns hier beschäftigt, kaum begonnen ist.

Studium der Zellen.

J. Needham und D. M. Needham haben das Problem des Reduktionsvermögens der Zellen direkt angefaßt mittels der Mikroinjektionsmethoden. Sie haben mit Amoeba proteus gezeigt, daß das Reduktionsvermögen der Zellen ungefähr + 0,097 V bei pH 7,6 beträgt. Ähnliche Zahlen wurden von Rapkine und Wurmser mittels der gleichen Technik in bezug auf Oocyten von Seeigeln und Seesternen, Zellen der Speicheldrüsen der Larven von Chironomus und Calliphora erythrocephala erhalten. Sie haben außerdem gezeigt, daß kein merklicher Unterschied besteht zwischen Kern und Cytoplasma. Endlich haben vor kurzem Cohen, Chambers und Reznikoff Amoeba dubia gleichzeitig in Aerobiose und in Anaerobiose untersucht. Sie haben in Anaerobiose ein Reduktionsvermögen von - 0,125 V bei pH 7 und in Aerobiose von ungefähr + 0,127 bis + 0,210 bei pH = 7 festgestellt. Die vollständige Entfärbung einiger Farbstoffe hängt von der injizierten Menge ab. Andererseits findet die Entfärbung nicht augenblicklich statt und wechselt mit dem Zustand der Zellen und den Bedingungen des Sauerstoffzutritts.

Was die Pflanzenzellen anbetrifft, hat die Methode der vitalen Färbung M. Brooks einerseits für Valonia macrophysa und Valonia ventricosa, die Methode der Mikroinjektion Rapkine und Wurmser andererseits für Zellen von Spirogyra bei pH $6 \pm 0,2$ ein Potential von + 0,060 bis + 0,108 V ergeben. Das Medium ist also reduzierend, und zwar trotz des Freiwerdens von Sauerstoff, was nach Rapkine und Wurmser dadurch zu erklären ist, daß die Oxygenationsgeschwindigkeit sehr kleiner als die Dehydrogenationsgeschwindigkeit ist. Außerdem scheint das Protoplasma stärker zu reduzieren als der Zellsaft. Andererseits haben die Arbeiten Cannans über Mercurialis perennis bewiesen, daß das Pigment Hermidin in den Zellen dieser Pflanze zu 95% reduziert ist, was bei pH 7 ungefähr + 0,100 V ergibt.

Studium der Mikroorganismen.

Man kann entweder Suspensionen oder die Medien untersuchen, in denen die Mikroorganismen leben. Gillepsie hat als erster im Jahre 1920 gezeigt, daß in Bakterienkulturen ein stark negatives Potential besteht, das auf ein bedeutendes Reduktionsvermögen deutet, und die Ergebnisse stimmen mit den Tatsachen überein, die über die anaerobiosen Umsetzungen der Mikroben bekannt sind, wobei stark reduzierende Körper gebildet und verarbeitet werden. Cannan, Clark und Cohen haben dann gezeigt, daß Mikrobenzellen in Pufferlösungen ein durch das pH bestimmtes Potential ergeben. Bei Beginn des Versuches wurde ein Potential von ungefähr + 0,2 V bei pH 7 gemessen, dann

wurde eine Abnahme bis zu einem ziemlich konstanten und für die Zelle charakteristischen Potential beobachtet.

Aubel, Aubertin und Genevois haben die Frage mittels vitaler Färbungen wieder aufgenommen. Diese Methode ist gültig: wenn man in ein Medium, in dem Hefe gärt, statt eines Farbstoffes eine blanke Platin-Elektrode einführt, fällt das Potential der Elektrode und nähert sich einem Grenzwert, den Aubel, Aubertin und Genevois gleich — 160 mV bei pH 7 gefunden haben. Cannan, Cohen und Clark hatten — 190 mV bei pH 6,8 angegeben. Die Farbstoffe geben einen Wert zwischen — 160 und — 900 mV bei pH 7,2. Es sei daran erinnert, daß die Bakterien das p-Xylochinon und das Diacetyl (Neuberg und Simon) reduzieren, daß die Hefe quantitativ Benzochinon, Naphthochinon und Thymochinon reduziert, nicht aber Anthrachinon (Lüers und Mengelé). Nun besitzt aber Naphthochinon ein Potential von ungefähr + 50 mV bei pH 7, Benzochinon und Thymochinon viel höhere Potentiale (La Mer und Baker), während Anthrachinon ein Potential von — 270 mV bei pH 7 besitzt (Conant und Lutz).

Man kann also behaupten, daß ein Medium, in dem Hefe bei Luftabschluß gärt, ein bestimmtes Oxydations-Reduktionspotential besitzt, das von der Meßmethode und von den eingeführten Körpern unabhängig ist, und daß dies Potential ungefähr — 0,160 V bei pH 7 beträgt.

Man kann auch aus denselben Gründen behaupten, daß die Medien, in denen streng oder fakultativ anaerobe Mikroben unter Luftabschluß gedeihen, ein ähnliches Potential ergeben, das ungefähr gleich dem des Wasserstoffs ist, — 0,920 V bei pH 7.

Aber diese Werte bedeuten die untere Grenze, die mit dem Leben der Mikroorganismen vereinbar ist. Es gibt sicher auch obere Grenzen. Diese sind für strenge Anaerobiosen genau bestimmt. Sie entsprechen dem Farbumschlag von grün nach rosa des Janusgrüns, also — 0,060 V bei pH 7. Dies wird dadurch bestätigt, daß man strenge Anaerobiosen bei Gegenwart von Sauerstoff züchten kann, wenn man dem Kulturmedium gewisse Substanzen zugibt: Brenztraubensäure (Berthelot), sterile Gewebe (Avery und Morgan), Cystein (Hosoya-Quastel und Stephenson), Glutathion (Quastel und Stephenson), Alkalisulfide (Trenkmann), aktive Glucose (Plotz), Thiomilchsäure (Aubel und Aubertin) oder Lävulinsäure (Aubel und Aubertin). Alle diese Substanzen bewirken in Anaerobiose den Umschlag des Janusgrüns von grün nach rosa. Dies entspricht aber der Einstellung eines Potentials von ungefähr — 0,060 V bei pH 7.

Alle diese Substanzen verhalten sich allerdings nicht genau gleich bei Gegenwart von Luft. Die einen bewirken den Farbumschlag des Janusgrüns unter diesen Bedingungen, z. B. die Sulfide, die anderen haben keine wahrnehmbare Wirkung, z. B. Brenztraubensäure. Aber diese Abwesenheit wahrnehmbarer Wirkung ist schon von Quastel und Stephenson erklärt worden, nämlich durch den Konflikt zwischen der Entfärbungsgeschwindigkeit des Indikators und der Oxydationsgeschwindigkeit der Leukoverbindung. Diese ist entscheidend, wenn keine Bakterien im Medium vorhanden sind. Wenn Bakterien vorhanden sind, findet das Gegenteil statt. Wenn man also ein Alkalisulfid zugibt, bewirkt man eine unmittelbare Einstellung des Potentials, das die Kultur erlaubt; wenn man Brenztraubensäure zugibt, bewirkt man eine Einstellung des gleichen

Potentials vermittels der Mikroben. Es beträgt in beiden Fällen ungefähr — 0,060 V bei pH 7.

Wenn das obere Grenzpotential für strenge Anaerobiosen leicht zu bestimmen ist, ist dies für Hefe und fakultative Anaerobiose nicht der Fall. Aber nach verschiedenen Ergebnissen muß es + 0,200 V bei pH 7 übersteigen.

Man kann also behaupten, daß das Leben der untersuchten Mikroorganismen bloß innerhalb gewisser charakteristischer und mit der Mikrobengattung wechselnder Grenzen möglich ist. Diese Grenzen sind zwischen folgenden Werten begriffen:

- 0,160 V bei pH 7 und ungefähr + 0,200 V bei pH 7 für Aerobiosen,
- 0,420 V bei pH 7 und ungefähr + 0,200 V bei pH 7 für fakultative Anaerobiose,
- 0,420 V bei pH 7 und ungefähr + 0,060 V bei pH 7 für strenge Anaerobiose.

Dies gilt für Kulturmedien.

Man kann noch weitergehen. Aubel, Aubertin und Genevois haben gezeigt, daß vital gefärbte Hefe sich für denselben Farbstoff ganz ähnlich verhält wie ein Kulturmedium. Gleches trifft zu für Mikrobenkolonien und wenigstens für die Oberfläche der Mikroben. Man darf deshalb behaupten, unter Voraussetzung, daß das pH im Innern der Zelle und außerhalb nicht sehr verschieden ist, daß innerhalb ziemlich weiter Grenzen für die gesamte Hefezelle, und wenigstens für den äußeren Teil der Bakterien, eine Art Gleichgewicht besteht zwischen dem Oxydations-Reduktionspotential des Mediums und dem des Mikroorganismus.

Studium ganzer Tiere.

Unter den normalen Zutrittsbedingungen des Sauerstoffs muß das Zellpotential während der physiologischen Tätigkeit gemessen werden. Darüber gibt es nur wenig Daten. Über die Säugetiere sind nur die klassischen Arbeiten Ehrlichs ausschlaggebend. Von den drei verwendeten Farbstoffen Methylenblau, Alizarinblau und Indophenolblau hat nur der erste ein wohl bestimmtes Potential, die beiden anderen eignen sich nicht für quantitative Bestimmungen. Man kann nur sagen, daß Alizarinblau der Reduktion stärker widersteht als Indophenolblau. Man kann also bloß annähernd die Einteilung Ehrlichs für die verschiedenen Gewebe der Säugetiere als eine Einteilung nach der Stärke des Reduktionsvermögens betrachten und annehmen, daß die am stärksten reduzierenden Gewebe im Normalzustand ein Potential von weniger als + 0,011 V, die am wenigsten reduzierenden ein höheres Potential besitzen.

Aubel und Wurmser haben die Frage mit vitalen Farbstoffen von wohldefiniertem Potential wieder aufgenommen. Rote und violette Farbstoffe wurden wegen ihrer Farbe ausgeschaltet. Drei Farbstoffe wurden untersucht:

	E_o bei pH 7
2,6-Dibromopheno-indophenol	+ 0,217
Methylenblau	+ 0,011
Nilblau	- 0,150

Diese Farbstoffe wurden auf venösem Wege injiziert, und zwar in Kaninchen oder Hunde in einer Dosis von 0,15 g pro Kilogramm. Fünf Minuten nach der Injektion wurde das Tier getötet und sofort untersucht.

Unter diesen Bedingungen war das 2,6-Dibromopheno-indophenol entfärbt, was Voegelin, Johnson und Dyer schon beobachtet hatten. Das Methylenblau wird bloß von der Leber und den Lungen entfärbt, teilweise entfärbt von den Muskeln und den Nieren;

keine merkliche Änderung ist zu beobachten in der Milz, dem Pankreas, den Eingeweiden, dem Magen (was mit Ehrlichs Ergebnissen übereinstimmt). Das Nilblau wird nur von der Leber und der grauen Hirnsubstanz teilweise entfärbt.

Man kann also eine Größenordnung des Potentials dieser verschiedenen Gewebe im physiologischen Zustand angeben:

Milz, Pankreas, Eingeweide, Magen, Potential zwischen + 0,60 V und + 0,180 V bei pH 7,
Muskel und Niere, Potential zwischen + 0,011 V und 0,060 V bei pH 7,
Graue Hirnsubstanz und Leber, Potential ungefähr - 0,150 V bei pH 7.

Man kann auch über niedere Tiere arbeiten, wie dies Aubel und R. Lévy getan haben. Sie haben erwachsenen Raupen von *Galleria mellonella* gewisse Farbstoffe mit bekanntem Potential injiziert.

Ihre wichtigsten Versuche wurden ausgeführt mit: Kresylblau, Methylenblau, Nilblau, Kresylviolett, Janusgrün, Neutralrot. Die injizierte Flüssigkeitsmenge betrug einige Kubikmillimeter, und Testversuche wurden immer mit einer ähnlichen Menge reinen Lösungsmittels ausgeführt. Es wurden nur Versuche in Betracht gezogen, in denen die mit Farbstoff injizierten Tiere in mindestens ebenso großem Verhältnis am Leben blieben wie in den Testversuchen. Bei jedem Versuch wurden die Tiere in zwei Gruppen geteilt. Die einen blieben an der Luft, die anderen wurden in eine mit Stickstoff gefüllte Röhre eingeschlossen. Es wurde beobachtet, ob und nach welcher Zeit eine Entfärbung der Raupen eintrat. Unter den aufgezählten Farbstoffen wurde keiner in den an der Luft gelassenen Tieren entfärbt. Die Ergebnisse, welche die in Stickstoff behandelten Tiere betreffen, sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Farbstoff	Ergebnis	Reduktionszeit
Kresylblau	Entfärbung	20 min
Methylenblau	"	25 min
Nilblau	"	45 min
Kresylviolett	"	60 min
Janusgrün	keine Entfärbung	—
Neutralrot	—	—

In allen Fällen war der Vorgang umkehrbar: die in Stickstoff entfärbten Raupen färbten sich an der Luft sofort wieder. Man sieht also, daß das Potential des Bluts und der Gewebe der Raupen in Anaerobiose einen Wert von ungefähr - 0,160 V bei pH 7 erreicht. Die Schnelligkeit der Entfärbung ist dem Potential der Farbstoffe annähernd umgekehrt proportional wie in den Versuchen von Voegtl, Johnson und Dyer, was der Entwicklung des Potentials im Laufe der Zeit entspricht.

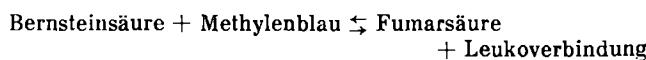
Wie gesagt, haben die mit Farbstoff injizierten Raupen an der Luft keinerlei Reduktionserscheinungen gezeigt. Dies beweist, daß in Aerobiose das Potential des Blutes und der Gewebe der Tiere bestimmt + 0,030 V bei pH 7 übersteigt. Aubel und Lévy haben versucht, die obere Grenze des Potentials bei Aerobiose zu bestimmen durch Injektion zweier Farbstoffe von Clark, die zwar nicht vital, aber nur schwach giftig sind: 2,6-Dibromophenol-indophenol und 1-Naphthol-2-sulfonat-indophenol. Die Raupen wurden natürlich an der Luft gelassen. Der erste Farbstoff wurde fast augenblicklich reduziert, der zweite teilweise. Daraus ist zu schließen, daß das Potential der Gewebe und des Blutes der normal an der Luft lebenden Raupen, das „physiologische“ Potential, in der Nähe von + 0,20 V bei pH 7 liegt.

Diskussion.

Was im Gesamtergebnis besonders auffällt, ist die Übereinstimmung der durch die verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse. Man kann sie folgendermaßen zusammenfassen: Die Potentiale der aerobiosen Zellen schwanken je nach den Bedingungen zwischen + 0,273 und - 0,210 V bei pH 7; die der anaerobiosen Zellen zwischen - 0,050 und - 0,490 V bei pH 7. Wenn es möglich ist, Elektroden zu verwenden, lassen sich gewisse Abweichungen feststellen zwischen den Elektroden verschiedener Metalle oder sogar zwischen Elektroden des gleichen Metalls. Aber die allgemeine Form der Kurve ist die gleiche, und der Grenzwert ist ähnlich unter der Bedingung, daß die Zellen unversehrt sind. Wenn die Zellen autolyisiert oder zerdrückt sind, kann man viel stärker negative Zahlen erhalten, aber ihre physiologische Bedeutung ist natürlich unsicher.

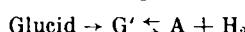
In allen diesen Versuchen wird ein sicheres Reduktionsvermögen gemessen, aber man kann nicht sicher behaupten, daß ein wahres Oxydations-Reduktionspotential im thermodynamischen Sinne gemessen wird. Bloß in einem Falle läßt sich behaupten, daß dem so ist, nämlich in den Versuchen von Needham und Rapkine und Wurmsler, denn in diesem Falle war die Reduktion des Farbstoffs augenblicklich.

Wie dem auch sei, es ist möglich, die geschilderten Tatsachen mit den Ergebnissen in Zusammenhang zu bringen, die mit gewissen in der Zelle vorkommenden Stoffen erhalten wurden. So gibt z. B. das System



ein normales Potential, das bei pH 7 einem Werte von + 0,015 V entspricht (Thunberg; Quastel und Weetham).

Andererseits haben Aubel, Genevois und Wurmsler mit Hilfe der elektrometrischen Methode, die auf colorimetrischem Wege bestätigt wurde, gezeigt, daß die Glucide ein Potential entwickeln, das im anaerobiosen Medium bei pH 7,5 ungefähr - 0,200 V beträgt. Wurmsler und Gueloso haben nachgewiesen, daß das Potential dem Gleichgewicht

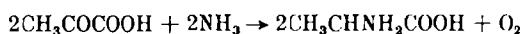


entspricht, wobei A ein Oxydationsprodukt des aktiven Körpers G' bedeutet, und daß das Potential E_o , das der Gleichheit der Konzentrationen G' und A entspricht, bei pH 7 + 0,015 V beträgt. Außerdem gibt G' bei Sauerstoffzutritt einen Höchstwert von + 0,180 V bei pH 7. Von diesen Werten entspricht der erste dem niedrigsten bei aerobiosen Zellen beobachteten Wert, der letzte dem höchsten bei den gleichen Zellen beobachteten Wert. Daraus haben Wurmsler und Gueloso geschlossen, daß G' der Hauptpuffer der lebenden Zellen ist.

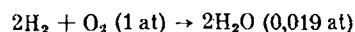
Andererseits wurde das Potential einer platinierter Platinelektrode in Berührung mit einer Glucoselösung von Aubel und Wurmsler zu - 0,410 V gefunden bei pH 7. Hier findet also eine zweite Zersetzungssart der Glucose statt, die einer wahren Dehydrierung entspricht und die an anaerobiose Gärungen erinnert.

Es ist übrigens wahrscheinlich, daß in der Zelle, neben ähnlichen Systemen wie die eben erwähnten, Körper bestehen, wie Acetaldehyd, dessen Wichtigkeit seit Neuberts Arbeiten bekannt ist, und der nach den Arbeiten von Rapkine ein kinetisches Potential gibt, dessen Wert einerseits von der Geschwindigkeit der Dehydrierung abhängt, andererseits von der Fixierung dieses Wasserstoffes auf Akzeptoren, unter anderem aktivierten Sauerstoff nach Warburg.

Außerdem kann man sich vorstellen, daß die Zellpotentiale mit den Synthesen zusammenhängen. Wurmser hat schon darauf hingewiesen. Der Übergang chemischer Energie eines Systems auf ein anderes, der vor allem eine Synthese bedeutet, findet oft durch Kupplung im Ostwaldschen Sinne statt. Auel hat derartige Reaktionen nachweisen können. Wurmser vermutet, daß gewisse wichtige Reaktionen des Stoffwechsels, eben die, welche den Synthesen entsprechen und meistens Reduktionen sind, Gleichgewichtsreaktionen mit Wasserstoff sind. Wenn wir dies annehmen, dann entspricht z. B. die Synthese von Alanin aus Brenztraubensäure und Ammoniak



einer Zunahme an freier Energie von ungefähr 60 000 cal, unter Voraussetzung, daß das Berthelotsche Prinzip anwendbar ist. Wenn wir in den Zellen einen Katalysator annehmen, der die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zuläßt, kann diese Verbindung die Synthese des Alanins nur dann zur Folge haben, wenn die Änderung der freien Energie ΔF der Reaktion



60 000 cal übersteigt.

Nun ist diese Änderung der freien Energie

$$-\Delta F = RT \left(\log K - \log \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2} \cdot \gamma_{\text{O}_2}} \right)$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K bei 18° gleich $10^{87,27}$ ist. Wenn man für $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,019$ at und $\gamma_{\text{O}_2} = 1$ at die verschiedenen Werte von ΔF in Funktion von $rH = \log \frac{1}{\gamma_{\text{H}_2}}$ aufträgt, so erhält man eine Gerade, deren Ordinate für $\Delta F = 60 000$ cal, $rH = 20$ entspricht. Das Zellmedium besitzt also eine Tendenz, die Alaninsynthese an Brenztraubensäure und Ammoniak auszuführen.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die kinetische Natur des Oxydations-Reduktionsgleichgewichts der Zellen zur Folge hat, daß geeignete Katalysatoren andere Reduktionen als die eben besprochenen ermöglichen. Man kann annehmen, daß Glucose, deren Grenzpotential einem Wasserstoffdruck von 10^{-7} Atmosphären entspricht, mit der aerobiosen Zelle an der Luft, deren Potential einem Wasserstoffdruck von 10^{-20} Atmosphären entspricht, gewiß nicht im Gleichgewicht steht. Dieser Druck kommt daher, daß in jedem Augenblick freigewordener Wasserstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren an aktivierte Sauerstoff angelagert wird. Aber wenn andere Katalysatoren das Freiwerden von Wasserstoff hinreichend beschleunigen, derart, daß der Wasser-

stoff von anderen Akzeptoren als Sauerstoff abgefangen wird, können Reduktionen stattfinden, deren freie Energie erst bei Wasserstoffdrucken unter 10^{-7} Atmosphären positiv wird.

[A. 105.]

Literatur.

- Gillepsie, Soil Science 9, 199 [1920].
 Clark, Proceed. Soc. Amer. Bact. Abstracts Bact. 4, 2 [1919]; Journ. Washington Acad. Sciences 14, 123 [1924].
 J. D. Needham, Proceed. Roy. Soc. London, B, 98, 259 [1925].
 K. Cannan, Biochemical Journ. 20, 927 [1926].
 Preisler, Journ. gen. Physiol. 13, 349 [1930].
 Voegtlind, Johnson u. Dyer, Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 24, 305 [1924].
 Cannan, Clark u. Cohen, Publ. Health, Rep. Nr. 55 [1926].
 Auel, Mauriac u. Aubertin, Ann. de Phys. et de Physico-chimie biol. 5, 310 [1929].
 Cohen, Chambers u. Reznikoff, Journ. gen. Physiol. 11, 585 [1928].
 M. Brooks, Amer. Journ. Physiol. 76, 360 [1926].
 Rapkine u. Wurmser, Compt. rend. Soc. Biologie 94, 989, 1347 [1926]; Proceed. Roy. Soc. London, B, 102, 127 [1927].
 Auel, Aubertin u. Genevois, Ann. de Phys. et de Physico-chimie biol. 5, 1 [1929].
 Neuberg u. Simon, Biochem. Ztschr. 171, 256 [1926].
 Lüers u. Mengerle, ebenda 179, 238 [1927].
 La Mer u. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1954 [1922].
 Conant u. Lutz, ebenda 45, 1050 [1923].
 Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 173, 1929 [1923].
 Avery u. Morgan, Journ. exp. Med. 39, 289 [1924].
 Hosoya, Sc. Rep. from the gov. usw. Tokyo 1925, 103.
 Quastel u. Stephenson, Biochemical Journ. 20, 1125 [1926].
 Trenkmann, Zentr. Bakt. 23, 1038 [1898].
 Plotz, Compt. rend. Soc. Biologie 103, 591 [1930].
 Auel u. Aubertin, ebenda 97, 1729 [1927].
 Ehrlich, Das Sauerstoffbedürfnis der Zelle, Berlin 1883.
 Auel u. Wurmser, Compt. rend. Soc. Biologie 101, 880 [1929].
 Auel u. R. Levy, ebenda 101, 756, 1019 [1929].
 Thünberg, Skand. Arch. Physiol. 46, 339 [1925].
 Quastel u. Weetham, Biochemical Journ. 18, 519 [1924].
 Auel, Genevois u. Wurmser, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 407 [1927].
 Wurmser u. Geloso, Journ. Chim. physique 26, 447 [1929].
 Auel u. Wurmser, ebenda 26, 229 [1929].
 Rapkine, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 171 [1929].
 Wurmser, ebenda 93, 1478 [1925].
 Auel, Ann. de Phys. et de Physico-chimie biol. 1, 31, 73 [1925]; 4, 672 [1928]. Compt. rend. Acad. Sciences 189, 1002 [1929].

Zur Frage der kolloidchemischen Beschaffenheit des Urbanleimes.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. EIBNER und E. ROSSMANN,
 Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik an der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 14. Juli 1930.)

Eine der zeitgemäßen und zugleich reizvollsten Aufgaben der angewandten Chemie ist jene, Beraterin der Malerei zu werden. Daß diese Stellung nur nach Überwindung einer Reihe von Hindernissen erreichbar ist, liegt zunächst in der Unabgeschlossenheit der Forschung über Werkstoffe der Anstreichelei, Lackiererei und Malerei; dann in der Schwierigkeit rascher gegenseitiger Verständigung infolge mangels naturwissenschaftlicher Vorbildung bei Handwerkern und Künstlern und maltechnisch-optischer bei Chemikern.

Der farbige Wandschmuck der Pharaonengräber; die Farben der Büste der Nofretete; die Technik der Bemalung der alt-

griechischen Marmor- und Porostempel; die sog. campanische Innendekoration; die Athostechnik; die dem Giotto zugeschriebene Technik der ersten italienischen Renaissance der Malerei¹⁾; die jüngst wieder interessierenden Geheimnisse der Van-Eyck-Technik, jener der Teniers, des Rubens, deren Erfolg die Erhaltung der Tonwerte ihrer Bilder bis auf die Gegenwart ist, einerseits und die rapide Verdunkelung und Sprungbildung wertvoller Ölbilder aus dem 19. Jahrhundert andererseits sind ebenso viele maltechnische Probleme, deren Lösung deshalb noch aussteht, weil hier weder der Chemiker, noch der Maler über alle Mittel dazu schon verfügt. Was hier

¹⁾ A. Eibner, Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei vom Altertum bis zur Neuzeit, München 1926.